

5/5/2

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014652710

WPI Acc No: 2002-473414/\*200251\*

XRAM Acc No: C02-134677

**Aqueous film-forming cosmetic composition for use in make-up or care of keratin matter comprises aqueous dispersion of film-forming polymer, amine base and clay capable of expanding in water**

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA )

Inventor: BLIN X; LACOUTIERE S

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

<b>FR 2814674</b>	A1	20020405	FR 200012484	A	20000929	200251 B
-------------------	----	----------	--------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): FR 200012484 A 20000929

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

FR 2814674	A1	15	A61K-007/043		
------------	----	----	--------------	--	--

Abstract (Basic): \*FR 2814674\* A1

NOVELTY - The composition comprises at least 5 wt.%, per its total wt., of film-forming polymer, in form of aqueous dispersion of solid particles, water-expandable clay and amine base having pKa in water, at 25degreesC, below 9.9; the film-forming polymer being selected from polycondensates, natural polymers and radical polymers except acrylic-styrene polymers.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for

(1) the cosmetic process of make-up or treatment of keratin matter comprising application of composition as claimed;

(2) use of composition as claimed to produce time-stable film-forming composition and/or to produce smooth and/or high shine film deposited on keratin matter;

(3) use of water-expandable clay, amine base with pKa (in water, at 25degreesC) below 9.9, and aqueous dispersion of solid particles of film-forming polymer as defined above in cosmetic composition, to produce time-stable film-forming composition and/or to produce smooth and/or high shine film deposited on keratin matter.

USE - In cosmetics.

pp; 15 DwgNo 0/0

Title Terms: AQUEOUS; FILM; FORMING; COSMETIC; COMPOSITION; UP; CARE; KERATIN; MATTER; COMPRISE; AQUEOUS; DISPERSE; FILM; FORMING; POLYMER;

AMINE; BASE; CLAY; CAPABLE; EXPAND; WATER

Derwent Class: A13; A14; A28; A96; D21

International Patent Class (Main): A61K-007/043

International Patent Class (Additional): A61K-007/02

File Segment: CPI

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :

**2 814 674**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

**00 12484**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/043, A 61 K 7/02

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②② Date de dépôt : 29.09.00.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 05.04.02 Bulletin 02/14.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : LACOUTIERE STEPHANE et BLIN  
XAVIER.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION COSMETIQUE FILMOGENE AQUEUSE.

⑤⑦ L'invention a pour objet une composition cosmétique  
comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable,  
au moins 5 % en poids, par rapport au poids total de la com-  
position, de polymère filmogène sous forme de dispersion  
aqueuse de particules solides, une argile apte à gonfler  
dans l'eau et une base aminée ayant un pKa, mesuré dans  
l'eau à 25 °C, inférieur à 9, 9, le polymère filmogène étant  
choisi dans le groupe formé par les polycondensats, les po-  
lymères d'origine naturelle, les polymères radicalaires à  
l'exception des polymères acrylique-styrène.

La composition présente une bonne stabilité et permet  
d'obtenir un film lisse et brillant.

Application au maquillage et au soin des matières kéra-  
tiniques.

FR 2 814 674 - A1



La présente invention a pour objet une composition cosmétique filmogène comprenant une dispersion aqueuse de polymère, une argile et une amine, utilisable notamment comme composition de maquillage ou de soin des matières kératini-  
5 ques comme la peau, y compris les lèvres, les ongles, les cils, les sourcils, les cheveux, notamment d'êtres humains. L'invention se rapporte aussi à une utilisation de cette composition pour le maquillage ou le soin cosmétique des matières kératiniques. Elle est destinée plus spécialement au maquillage et au soin des on-  
gles.

10 La composition peut se présenter sous la forme de vernis à ongles, de mascara, d'eye-liner, de produit pour les lèvres, de fard à joues ou à paupières, de fond de teint, de produit de maquillage du corps, de produit anti-cernes, de composition de protection solaire, de coloration de la peau, de produit de soin de la peau, de pro-  
15 duit capillaire, notamment pour le coiffage ou le conditionnement des cheveux. Plus spécialement, l'invention porte sur un vernis à ongles.

La composition de vernis ou de soin des ongles peut être employée comme base pour vernis, comme produit de maquillage des ongles, comme composition de fi-  
20 nition, encore appelée "top-coat" en terminologie anglosaxonne, à appliquer sur le produit de maquillage des ongles ou bien encore comme produit de soin cosmétique des ongles. Ces compositions peuvent s'appliquer sur les ongles d'êtres humains ou sur des faux ongles.

25 Il est connu des documents EP-A-143480, FR-A-2399238 des compositions de vernis à ongles comprenant une dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène. Pour faciliter la prise du vernis avec un pinceau, ou bien encore pour répartir facilement le vernis sur l'ongle, il est courant d'épaissir la phase aqueuse de ces vernis avec un agent épaississant compatible avec le milieu aqueux. On  
30 utilise des agents épaississants tels que les polymères associatifs, les polymères cellulotiques comme l'hydroxyéthylcellulose, ou bien encore des argiles gonflant dans l'eau comme la bentonite, la montmorillonite ou la laponite. Les argiles sont particulièrement utilisées pour obtenir une bonne dispersion des pigments desti-  
nées notamment à colorer la composition.

35 Pour ajuster le pH de la composition de vernis à ongles, il est parfois nécessaire d'employer des agents neutralisants tels que des bases aminées. Par ailleurs, les dispersions aqueuses de particules de polymère filmogène contiennent souvent des agents neutralisants du polymère, tels que des bases aminées comme par  
40 exemple la triéthylamine. Or, on a constaté que la présence de certaines bases aminées telles que la triéthylamine, dans une composition contenant une dispersion aqueuse de laponite provoque une destabilisation de la dispersion de laponite dans le temps engendrant la floculation de la laponite. Cette floculation conduit à

une perte de l'homogénéité de la composition, et notamment à une synérèse. Lorsque la composition contient des matières colorantes, la composition ne présente plus alors une couleur homogène. De plus, la déstabilisation de la composition conduit à une dégradation des propriétés du film lors de l'application de la composition sur les matières kératiniques tels que les ongles : le film n'est pas lisse et peut même présenter des grains inesthétiques, la brillance du film est très atténuée. Aussi, le film de maquillage ne présente plus les propriétés cosmétiques recherchées.

10 Le but de la présente invention est donc de proposer une composition cosmétique filmogène aqueuse épaissie avec une argile apte à gonfler dans l'eau stable à 25 °C pendant au moins 2 semaines et permettant d'obtenir un film présentant de bonnes propriétés cosmétiques.

15 Les inventeurs ont découvert qu'une telle composition pouvait être obtenue en employant une base aminée ayant un pKa, mesuré à 25 °C dans l'eau, inférieur à 10,0. Cette base aminée particulière permet d'obtenir une composition filmogène épaissie homogène stable dans le temps qui s'applique facilement sur les matières kératiniques, en particulier sur les ongles. La composition appliquée sur les  
20 matières kératiniques, notamment sur les ongles, forme un film lisse (absence de grains) et brillant.

De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de polymère filmogène sous forme de dispersion aqueuse de particules solides, une argile apte à gonfler dans l'eau et une base aminée ayant un pKa, mesuré dans l'eau à 25 °C, inférieur à 9,9, le polymère filmogène étant choisi dans le groupe formé par les polycondensats, les polymères d'origine naturelle, les polymères radicalaires à l'exception des polymères acrylique-styrène.

L'invention a aussi pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition telle que définie précédemment.

35 L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour obtenir une composition filmogène stable dans le temps et/ou pour obtenir un film lisse et/ou brillant déposé sur les matières kératiniques.

40 L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une argile apte à gonfler dans l'eau, d'une base aminée ayant un pKa, mesuré dans l'eau à 25 °C, inférieur à 9,9, d'une dispersion aqueuse de particules solides de polymère filmogène dans une composition cosmétique pour obtenir une composition filmogène stable dans le temps

et/ou pour obtenir un film lisse et/ou brillant déposé sur les matières kératiniques, le polymère filmogène étant choisi dans le groupe formé par les polycondensats, les polymères d'origine naturelle, les polymères radicalaires à l'exception des polymères acrylique-styrène.

5

Par physiologiquement acceptable, il faut comprendre un milieu compatible avec les matières kératiniques, comme un milieu cosmétique.

10 L'argile présente dans la composition selon l'invention est une argile apte à gonfler dans l'eau ; cette argile gonfle dans l'eau et forme après hydratation une dispersion colloïdale.

15 Les argiles sont des produits déjà bien connus en soi, qui sont décrits par exemple dans l'ouvrage "Minéralogie des argiles, S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, 2ème édition 1982, Masson", dont l'enseignement est ici inclus à titre de référence.

Les argiles sont des silicates contenant un cation pouvant être choisi parmi les cations de calcium, de magnésium, d'aluminium, de sodium, de potassium, de lithium et leurs mélanges.

20

A titre d'exemples de tels produits, on peut citer les argiles de la famille des smectites telles que les montmorillonites, les hectorites, les bentonites, les beidellites, les saponites, ainsi que de la famille des vermiculites, de la stévensite, des chlorites.

25

Ces argiles peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. De préférence, on utilise les argiles qui sont cosmétiquement compatibles et acceptables avec les ongles, la peau et/ou les cheveux.

30 Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de la présente invention, l'argile apte à gonfler dans l'eau mise en oeuvre est choisie parmi les montmorillonites, les hectorites, les bentonites, la beidellite, les saponites, et plus particulièrement les hectorites et les bentonites.

35 Comme argile apte à gonfler dans l'eau utilisable selon l'invention, on peut citer les hectorites synthétiques (appelées aussi laponites) comme les produits vendus par la société Laporte sous le nom Laponite XLG, Laponite RD, Laponite RDS (ces produits sont des silicates de sodium et de magnésium et en particulier des silicates de sodium, de lithium et de magnésium) ; les bentonites comme le produit  
40 vendu sous la dénomination Bentone HC par la société RHEOX ; les silicates de magnésium et d'aluminium notamment hydratés comme le produit vendu par la société Vanderbilt Company sous le nom Veegum ultra, ou encore les silicates de calcium et notamment celui sous forme synthétique vendu par la société sous le nom de Micro-cel C.

L'argile peut être présente dans la composition en une teneur allant de 0,01 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0,05 % à 3 % en poids.

5

La base aminée présente dans la composition selon l'invention a un pKa, mesuré dans l'eau à 25 °C, inférieur à 9,9, de préférence inférieur ou égal à 9,5 et mieux inférieur ou égal à 9,0. En particulier, le pKa de la base aminée va de 7 à 9,9, de préférence de 7 à 9,5, et mieux de 7 à 9,0.

10 Lorsque la base aminée a plusieurs pKa, le pKa le plus élevé doit satisfaire la condition indiquée précédemment.

Avantageusement, la base aminée est une base volatile, ce qui permet d'obtenir un film plus résistant à l'eau.

15

La base aminée a de préférence un poids moléculaire allant de 10 à 200, et mieux de 15 à 160.

La base aminée peut comporter de 0 à 7 atomes de carbone, notamment de 3 à 7 atomes de carbone, et mieux de 4 à 6 atomes de carbone.

20 La base aminée peut être une amine primaire, une amine secondaire ou une amine tertiaire.

Comme amine utilisable selon l'invention, on peut citer l'ammonique ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (pKa = 9,25), la triéthanolamine (pKa = 7,8), la N,N-diméthyl éthanolamine (pKa = 9,3), l'amino-2-méthyl-2-propanol-1 (pKa = 9,69) et l' amino-2-méthyl-2-propanediol-1,3 (pKa = 8,79).

25

La base aminée peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01% à 3 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,1 % à 2 % en poids.

30

La composition selon l'invention contient un polymère filmogène se présentant sous la forme de particules solides en dispersion aqueuse, connu généralement sous le nom de latex ou pseudolatex. Par polymère sous forme de particules solides en dispersion aqueuse, on entend une phase contenant de l'eau et éventuellement un composé soluble dans l'eau, dans laquelle est dispersé directement le polymère sous forme de particules solides.

35

Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

40

Par polymère sous forme de particules en dispersion aqueuse, on entend une phase contenant de l'eau et éventuellement un composé soluble dans l'eau, dans laquelle est dispersé directement le polymère sous forme de particules.

- 5 Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères de type radicalaire à l'exclusion des polymères styrène-acrylique, les polymères de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.
- 10 Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).  
Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques à l'exclusion des polymères styrène-acrylique, c'est à dire des polymères comprenant au moins un monomère styrénique (styrène et ses dérivés) et au moins un monomère acrylique (acide (méth)acrylique et ses dérivés tels que les esters et les amides).
- 15
- 20 Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.
- 25 On utilise de préférence des polymères filmogènes anioniques, c'est-à-dire des polymères ayant au moins un monomère à groupement acide tel qu'un groupe acide carboxylique ou acide sulfonique ou acide phosphonique.
- 30 Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.
- 35 Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , de préférence en  $C_1$ - $C_8$ , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en  $C_6$ - $C_{10}$ , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ .
- 40 Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle.



Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

5 Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

10 Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier  
15 d'alkyl en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide et le N-t-octyl acrylamide.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être  
20 polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.  
25

Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

La liste des monomères donnée n'est pas limitative et il est possible d'utiliser tout monomère connu de l'homme du métier entrant dans les catégories de monomères acryliques et vinyliques (y compris les monomères modifiés par une chaîne  
30 siliconée).

Comme polymère filmogène acrylique utilisable selon l'invention, on peut citer celui vendu sous la dénomination "NEOCRYL XK-90®" par la société AVECIA-NEORESINS.  
35

Parmi les polycondensats utilisables comme polymère filmogène, on peut citer les polyuréthannes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthannes-acryliques, les poly-uréthannes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthannes, les polyéther-polyuréthannes, les polyurées, les polyurée/polyuréthannes, et leurs mélanges.  
40

Le polyuréthane filmogène peut être, par exemple, un copolymère polyuréthane, polyurée/uréthane, ou polyurée, aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, comportant seule ou en mélange :

- 5 - au moins une séquence d'origine polyester aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et/ou,
  - au moins une séquence siliconée, ramifiée ou non, par exemple polydiméthylsiloxane ou polyméthylphénylsiloxane, et/ou
  - au moins une séquence comportant des groupes fluorés.
- 10 Les polyuréthanes filmogènes tels que définis dans l'invention peuvent être également obtenus à partir de polyesters, ramifiés ou non, ou d'alkydes comportant des hydrogènes mobiles que l'on modifie par réaction avec un diisocyanate et un composé organique bifonctionnel (par exemple dihydro, diamino ou hydroxyamino), comportant en plus soit un groupement acide carboxylique ou carboxylate,
- 15 soit un groupement acide sulfonique ou sulfonate, soit encore un groupement amine tertiaire neutralisable ou un groupement ammonium quaternaire.
- Comme polyuréthane filmogène utilisable selon l'invention on peut utiliser ceux commercialisés sous les dénominations SANCURE 2060® , AVALURE UR-410® par la société GOODRICH, les polyuréthanes-acrylique vendus sous la dénomination
- 20 NEOREZ R-989® par la société ZENECA.

Lorsque le polymère filmogène présent dans la composition est un polyuréthane, la composition selon l'invention ne comprend pas un vernis à ongles, tel que décrit à l'exemple 5 de la demande EP-A-648485, contenant :

- 25 - 93,3 % de dispersion aqueuse de polyester-polyuréthane anionique à 30 % en poids de polymère vendu sous la dénomination "Sancure 2060" par la société sannacor(dispersion aqueuse contenant de la N-diméthyl éthanolamine),
- 1,50 % d'épaississant associatif polyuréthane non-ionique vendu sous la dénomination "Dapral T210" par la société Akzo,
- 30 - 0,20 % de silicate de sodium et de magnésium vendu sous la dénomination "Laponite XLG" par la société Laporte,
- 0,10 % de tensioactif fluoré vendu sous la dénomination "Fluorad FC-143" par la société 3M,
- 1,50 % de pigments
- 35 - Eau qsp 100 %.

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut également citer les polyesters, les polyesters amides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides, et les résines époxyesters.

40

Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phthalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophthalique, l'acide téréphthalique, l'acide 2,5-norborane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalenedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalenedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phthalique, l'acide isophthalique, l'acide téréphthalique.

Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol. Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement  $-SO_3M$ , avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium  $NH_4^+$  ou un ion métallique, comme par exemple un ion  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel groupement  $-SO_3M$ .

Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement  $-SO_3M$  tel que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi les noyaux benzène, naphtalène, anthracène, diphényl, oxydiphényl, sulfonyldiphényl, méthylènediphényl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement  $-SO_3M$  : l'acide sulfoisophtalique, l'acide sulfotéréphthalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique.

On préfère utiliser dans les compositions objet de l'invention des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane di-méthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique. De tels polymères sont vendus par exemple sous le nom de marque Eastman AQ par la société Eastman Chemical Products.

Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques insolubles dans l'eau, et leurs mélanges.

5

On peut encore citer les polymères résultant de la polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomères radicalaires à l'intérieur et/ou partiellement en surface, de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par les polyuréthanes, les polyurées, les polyesters, les polyesteramides et/ou  
10 les alkydes. Ces polymères sont généralement appelés polymères hybrides.

La dispersion aqueuse comprenant un ou plusieurs polymères filmogènes peut être préparée par l'homme du métier sur base de ses connaissances générales.

15 La taille des particules solides de polymère en dispersion aqueuse peut aller de 10 nm à 500 nm, et de préférence de 20 nm à 300 nm.

Le polymère filmogène en dispersion aqueuse peut être présent dans la composition selon l'invention en une quantité suffisante pour former un film sur les matières kératiniques, notamment en une teneur allant de 5,01 % à 50 % en poids, de  
20 préférence de 6 % à 40% en poids, de matière sèche de polymère filmogène par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut comprendre un agent auxiliaire de filmification favorisant la formation d'un film avec les particules du polymère filmogène. Un  
25 tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

30 Le milieu de la composition de l'invention est avantageusement un milieu aqueux. Ce milieu aqueux peut être constitué essentiellement d'eau ou bien encore comprendre également un mélange d'eau et de solvant miscible à l'eau comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone, les cétones en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, les aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. La teneur  
35 en eau dans la composition peut aller de 40 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 50 % à 90 % en poids, et mieux de 60 % à 85 % en poids.

Il est également possible d'utiliser des polymères dits alcali-solubles en veillant à  
40 ce que le pH de la composition soit ajusté pour maintenir ces polymères à l'état de particules en dispersion aqueuse.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre des matières colorantes telles que les colorants hydrosolubles, les matières colorantes pulvérulentes comme que les pigments, les nacres, les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en  
 5 une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre tout ingrédient cosmétique connu de l'homme du métier comme étant susceptible d'être incorporé dans  
 10 une telle composition, tels que les agents épaississants, les charges, les agents d'étalement, les agents mouillants, les agents dispersants, les anti-mousses, les conservateurs, les filtres UV, les cires, les huiles, les actifs cosmétiques, les tensioactifs, les agents hydratants, les parfums, les stabilisants, les antioxydants. Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.  
 15

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.  
 20

#### **Exemples 1 à 7 comparatifs :**

On a préparé 2 compositions de vernis à ongles (C1, C2) selon l'invention et 5  
 25 compositions (C3 à C7) ne faisant pas partie de l'invention ayant la constitution suivante :

	- Dispersion aqueuse de polyuréthane contenant une base aminée	80 g
30	- Ethanol	3 g
	- Tensioactif siliconé (Tégopren 5878 de la société Goldschmidt)	0,5 g
	- Méthyl parabène de sodium	0,4 g
	- Diazolidinyl urée	0,3 g
35	- Argile (Iaponite XLG de la société Laporte)	1,35 g
	- Eau	qsp 100 g

en utilisant différentes dispersions aqueuses de polymère comprenant des bases aminées différentes. Les dispersions aqueuses utilisées ont une teneur en matière sèche de polymère allant de 32 % à 42 % en poids et une teneur en base aminée  
 40 allant de 0,2 % à 2 % en poids, par rapport au poids total de ladite dispersion.

Ces compositions ont été stockées pendant 2 semaines à température ambiante (25 °C) et on a observé l'aspect de la composition.

- Pour chaque composition, on a appliqué sur plaque de verre un film humide d'épaisseur 300 µm et laissé séché pendant 24 heures à 30 °C sous 50 % d'humidité relative. On a mesuré la brillance du film après séchage à l'aide d'un brillancemètre BYK-GARDNER avec un angle de faisceau lumineux de 60° et on a déterminé l'aspect du film.

On a obtenu les résultats suivants :

10

Composi- tion	Dispersion de polymère	Base aminée (pKa)	Stabilité	Aspect du film	Brillance du film
C1	P1	Ammoniaque (9,25)	stable	lisse	85
C2	P2	N,N-diméthyl- éthanolamine (9,3)	stable	lisse	89
C3	P3	Triéthylamine (10,72)	instable	granuleux	41
C4	P4	Triéthylamine	instable	granuleux	32
C5	P5	Triéthylamine	instable	granuleux	73
C6	P6	Triéthylamine	instable	granuleux	26
C7	P7	Diméthylaminopropy- lamine (10,02)	instable	granuleux	50

P1 : Polyuréthane-acrylique (Neorez R989 de la société Avécia-Néorésins)

P2 : Polyuréthane (Avalure UR-410 de la société Goodrich)

P3 : Polyuréthane (Avalure UR-445 de la société Goodrich)

- 15 P4 : Polyuréthane (Avalure UR-450 de la société Goodrich)

P5 : Polyuréthane (Avalure UR-405 de la société Goodrich)

P6 : Polyuréthane (Sancure 2019 de la société Goodrich)

P7 : Polyuréthane

- 20 Les résultats obtenus montrent que les vernis a ongles C1 et C2 selon l'invention comportant une base aminée dont le pKa est inférieur à 9,9 sont stables à température ambiante et conduisent à la formation d'un film lisse et brillant (brillance supérieure à 80), tandis que les compositions C3 à C7, qui contiennent une base aminée dont le pKa est supérieur à 9,9 sont instables (apparition de synérèse) et
- 25 forme un film granuleux et moins brillant (brillance inférieure à 75). Ainsi, seules les bases aminées de pKa inférieur à 9,9 sont donc compatibles avec l'argile présente dans la composition.

**Exemple 8 :**

On a préparé un vernis à ongles ayant la composition suivante :

5	- Dispersion aqueuse de polyuréthane à 35 % de matière sèche contenant de la N,N-diméthyl-éthanolamine (Avalure UR-410)	80 g
	- Ethanol	3 g
	- Tensioactif siliconé (Tégopren 5878 de la société Goldschmidt)	0,5 g
10	- Méthyl parabène de sodium	0,4 g
	- Diazolidinyl urée	0,3 g
	- Argile (laponite XLG de la société Laporte)	1,35 g
	- pigment	1 g
15	- Eau	100 g
	qsp	

Ce vernis présente une bonne homogénéité après 2 semaines de conservation à 25 °C. En appliquant ce vernis sur les ongles, on a obtenu un film brillant et lisse.

## REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de polymère filmogène sous forme de dispersion aqueuse de particules solides, une argile apte à gonfler dans l'eau et une base aminée ayant un pKa, mesuré dans l'eau à 25 °C, inférieur à 9,9, le polymère filmogène étant choisi dans le groupe formé par les polycondensats, les polymères d'origine naturelle, les polymères radicalaires à l'exception des polymères acrylique-styrène.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'argile apte à gonfler dans l'eau est choisie dans le groupe formé par les argiles de la famille des smectites, des vermiculites, de la stévensite, des chlorites.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que l'argile apte à gonfler dans l'eau est choisie dans le groupe formé par les montmorillonites, les hectorites, les bentonites, la beidellite, les saponites.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'argile apte à gonfler dans l'eau est présente en une teneur allant de 0,01 % à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0,05 % à 3 % en poids.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la base aminée a un pKa inférieur ou égal à 9,5, et de préférence inférieur ou égal à 9,0.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la base aminée est choisie dans le groupe formé par l'ammonique, la triéthanolamine, la N,N-diméthyl éthanolamine, l' amino-2-méthyl-2-propanol-1 et l' amino-2-méthyl-2- propanediol-1,3.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la base aminée est présente en une teneur allant de 0,01% à 3 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0,1 % à 2 % en poids.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules solides de polymère ont une taille allant de 10 nm à 500 nm.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère filmogène en dispersion aqueuse est choisi dans le



groupe formé par les polymères radicalaires, les polycondensats, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges.

- 5 10. Composition selon la revendications 9, caractérisée par le fait que les polymères radicalaires sont choisis dans le groupe formé par les polymères vinyliques résultant de la polymérisation de monomères choisis parmi les acides carboxyliques insaturés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques, les esters de cesdits acides, les amides de cesdits acides, les esters vinyliques, les monomères styréniques.
- 10 11. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les polycondensats sont choisis dans le groupe formé par les polyuréthanes, les polyesters, les polesters amides, les polyamides, les résines époxyesters.
- 15 12. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les polymères d'origine naturelle sont choisis dans le groupe formé par la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulose insolubles dans l'eau, et leurs mélanges.
- 20 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère filmogène en dispersion aqueuse est présent en une teneur allant de 5,01 % à 50 % en poids de matière sèche de polymère filmogène, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 6 % à 40% en poids.
- 25 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins une matière colorante.
- 30 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait quela matière colorante est choisie dans le groupe formée par les colorants hydrosolubles et les matières colorantes pulvérulentes.
- 35 16. Composition selon la revendication 14 ou 15, caractérisée par le fait que la matière colorante est présente en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, et de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.
- 40 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un ingrédient cosmétique choisi dans le groupe formé par les agents épaississants, les charges, les agents d'étalement, les agents mouillants, les agents dispersants, les anti-mousses, les conservateurs, les filtres UV, les cires, les huiles, les actifs cosmétiques, les tensioactifs, les agents hydratants, les parfums, les stabilisants, les antioxydants.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme de vernis à ongles, de mascara, d'eye-liner, de produit pour les lèvres, de fard à joues ou à paupières, de fond de teint, de produit de maquillage du corps, de produit anti-cernes, de composition de protection solaire, de coloration de la peau, de produit de soin de la peau, de produit capillaire.
19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se se présente sous la forme d'un vernis à ongles.
20. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.
21. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, pour obtenir une composition filmogène stable dans le temps et/ou pour obtenir un film lisse et/ou brillant déposé sur les matières kératiniques.
22. Utilisation d'une argile apte à gonfler dans l'eau, d'une base aminée ayant un pKa, mesuré dans l'eau à 25 °C, inférieur à 9,9, d'une dispersion aqueuse de particules solides de polymère filmogène dans une composition cosmétique pour obtenir une composition filmogène stable dans le temps et/ou pour obtenir un film lisse et/ou brillant déposé sur les matières kératiniques, le polymère filmogène étant choisi dans le groupe formé par les polycondensats, les polymères d'origine naturelle, les polymères radicalaires à l'exception des polymères acrylique-styrène.



# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

2814674

N° d'enregistrement  
national

FA 594792  
FR 0012484

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,D	EP 0 648 485 A (OREAL) 19 avril 1995 (1995-04-19) * page 2, ligne 1-3,45-52 * * page 3, ligne 29-36 * * exemple 5 * * revendications 1,2,4-10,12 * ---	1-9,11, 13-22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)  A61K
X	WO 98 18431 A (PROCTER & GAMBLE) 7 mai 1998 (1998-05-07)  * page 2, ligne 31-35 * * page 3, ligne 28-33 * * page 5, ligne 11 - page 6, ligne 30 * * exemples 1-9 * * revendications 1-8 * ---	1-7,9, 10, 13-18, 20-22	
X	EP 0 873 748 A (FIABILA, FR.) 28 octobre 1998 (1998-10-28) * page 2, ligne 21-35,49,50 * * page 3, ligne 1,2,9-17,25-27,44-52 * * page 4, ligne 8-30 * * revendications 1,2,4,10,11 * ---	1-10, 13-22	
X	EP 0 418 469 A (JANDA RITA) 27 mars 1991 (1991-03-27) * colonne 2, ligne 4-14 * * exemples 6,7 * * revendication 1 * ---	1-7,9, 10,13-22	
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 juillet 2001		Bazzanini, R	
<b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document Intercalaire  T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

3

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)



# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

2814674

N° d'enregistrement  
national

FA 594792  
FR 0012484

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	<p>DATABASE HCA 'en ligne! 1 novembre 1999 (1999-11-01) OMORI YASUHIRO: "Aqueous nail enamels containing acrylic resin emulsions" Database accession no. 131:248074 XP002170993 * abrégé * &amp; JP 11 269041 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD., JAPAN) 5 octobre 1999 (1999-10-05)</p>	1-10, 13-22	
X	<p>DATABASE CAPLUS 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 27 octobre 1997 (1997-10-27) HASEGAWA, TOMOKO ET AL: "Nail polishes containing water-insoluble acrylic resins and betaine polymer" Database accession no. 1997:587602 XP002170994 * abrégé * &amp; DATABASE WPI Section Ch, Week 199745 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1997-486346 &amp; JP 09 227340 A (MITSUBISHI PENCIL CO., LTD., JAPAN), 2 septembre 1997 (1997-09-02)</p>	1-7, 9, 10, 13-22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
---			
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 juillet 2001		Bazzanini, R	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

3

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)



# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

2814674

N° d'enregistrement  
national

FA 594792  
FR 0012484

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 14, 30 septembre 1996 (1996-09-30) Columbus, Ohio, US; abstract no. 176998, SAKURAI, KYOKAZU ET AL: "Skin coloring cosmetics containing colorants, amines, water, polymers and thickening agents" XP002051702 * abrégé * & JP 08 157329 A (MITSUBISHI PENCIL CO, JAPAN) 18 juin 1996 (1996-06-18) ----	1-22	
A	EP 0 585 804 A (KEANE JR & CIE) 9 mars 1994 (1994-03-09) * page 3, ligne 10-29 * ----	1-22	
A	EP 0 628 304 A (OREAL) 14 décembre 1994 (1994-12-14) * page 7, ligne 23-46 * * page 10, ligne 36-52 * -----	1-22	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 juillet 2001		Bazzanini, R	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X: particulièrement pertinent à lui seul Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire</p> <p>T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons ..... &amp;: membre de la même famille, document correspondant</p>			

3

EPO FORM 1503 12.99 (P4C35)

**RECHERCHE INCOMPLÈTE  
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

FA 594792  
FR 0012484

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche ou ont fait l'objet d'une recherche incomplète, à savoir:

Revendications ayant fait  
l'objet de recherches incomplètes:  
1-22

**Raison:**

Les revendications 1-22 présentes ont trait à une très grande variété de composés (polymères filmogènes, argiles, bases aminées). Un fondement au sens de L'Article L612-6 CPI et un exposé au sens de l'Article L612-5 CPI ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de composés. Par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux composés mentionnés dans les revendications 2, 3, 6, 10-12 et dans la description à la page 3, lignes 17-44; à la page 4, lignes 23-26; à la page 6, lignes 33-35; à la page 7, lignes 17-39; à la page 8, lignes 42-43; à la page 9, ligne 1-3.